

Reaksiyon serbest enerjisi ve denge sabiti:

$$dG = VdP - SdT$$

Sabit sıcaklıkta: $SdT = 0$

$$dG = VdP$$

$$P \times V = R \times T$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

Entegral alındığında; $\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Standart koşullarda ($\Delta G_1 = \Delta G^\circ$ ve $P_1 = 1 \text{ atm}$ ve $P_2 = P$),

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln P$$

Dengede, $G = 0$ olduğundan,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P$$

İdeal olmayan gerçek gazlar söz konusu ise; $\Delta G^\circ = -RT \ln f$ (f: fugasite)

İdeal seyreltik çözeltilerde; $P = \text{konsantrasyon (derişim)}$; $\Delta G^\circ = -RT \ln a_i$ (a: aktivite)

$$\Delta G_{\text{Reak}} = \sum \Delta G_{f, \text{ ürünler}} - \Delta G_{f, \text{ girenler}}$$

bB + cC \leftrightarrow dD + eE tepkimesi için

$$\Delta G^{\circ}_R = - dRT \ln a_D - eRT \ln a_E - (- bRT \ln a_B - cRT \ln a_C)$$

$$\Delta G^{\circ}_R = - RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

Bu denklemde, a_B , a_C , a_D ve a_E sırasıyla B, C, D ve E maddelerinin aktivitelerine karşılık gelmektedir.

$\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$ bu reaksiyonun denge sabiti (K) olduğundan,

$$\Delta G^{\circ}_R = - RT \ln K$$

$$\ln K = 2,303 \log K$$

$$\Delta G^{\circ}_R = -2,303 RT \log_{10} K$$

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G^{\circ}_R}{2,303 RT}$$

R = 1,98719x10⁻³ kkal K⁻¹ mol⁻¹ olduğuna göre, T = 25 °C (298,15 K)'de

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G_R^0}{1,364}$$

Van't Hoff denklemi:

Bir kimyasal tepkimenin denge sabitinin sıcaklık bağımlılığını gösteren denklem

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{veya} \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

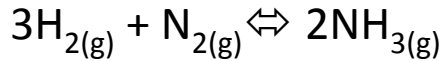
Sıcaklığın denge sistemine etkisi

Değişim	Reaksiyon türü	Sistem tepkisi	K üzerindeki etkisi
Artan sıcaklık	Ekzotermik	Sola doğru (\leftarrow)	Azalı
Artan sıcaklık	Endotermik	Sağa doğru (\rightarrow)	Artar
Azalan sıcaklık	Ekzotermik	Sağa doğru (\rightarrow)	Artar
Azalan sıcaklık	Endotermik	Sola doğru (\leftarrow)	Azalı

Örnek:

Amonyak oluşum tepkimesinin denge (K) sabiti 25 °C de (273 K): $6,8 \times 10^5 = 680000$

Denge (K) sabitinin 400 K'deki değeri nedir?



Reaksiyonun standart entalpi değişimi:

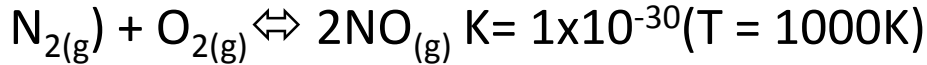
$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{NH}_{3,g}) = 2 \times (-46.11 \text{ kJ.mol}^{-1}) = -92.22 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ veya } -92.22 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ veya } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-92.22 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{400} \right) = -9.49$$

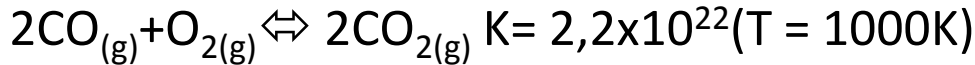
$$K_2 = K_1 e^{-9.49} = (6.8 \times 10^5) e^{-9.49} = 51$$

K değeri çok küçükse



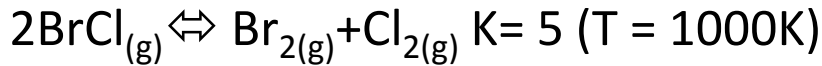
Çok az NO üretilir, tepkime yok diyebiliriz

K değeri çok büyükse



Çok az girenler kalır, tepkime neredeyse tamamlanmış durumdadır

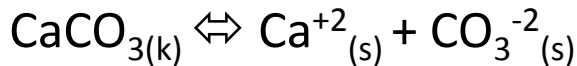
K değeri orta büyüklükte ise



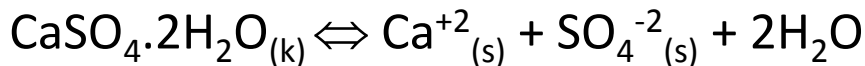
Giren ve ürünlerden çok miktarda var

Soru:

İlgili termodinamik verileri kullanarak kalsit çözünürlük denkleminin denge (K) sabitini 25 ve 100°C için hesaplayınız. Sonuçları karşılaştırınız.



İlgili termodinamik verileri kullanarak jips çözünürlük denkleminin denge (K) sabitini 25 ve 100°C için hesaplayınız. Sonuçları karşılaştırınız.



Ölçüm birimleri

Bir sıvı çözeltinin kimyasal analizinden belirli bir miktardaki çözücü içindeki katı miktarı elde edilir. Bu da, geleneksel olarak çözücünün bir litresindeki (hacim) miligram (ağırlık) olarak katı miktarıdır (mg/lt cinsinden). Analiz sonuçları eşdeğer ağırlık/lt olarak da verilebilir. Bir maddenin eşdeğer ağırlığı (miliequivalent = meq), mg/lt cinsinden olan konsantrasyonunun yük ile çarpımının gram cinsinden ağırlığına bölümüdür. Analizler çoğu kez, mg/lt'ye karşılık gelen ve milyonda bir anlamına gelen ppm (parts per million) olarak verilmektedir. Kayaç jeokimyasında, eser olarak bulunan elementlerin (altın vb.) miktarı ise, milyarda bir anlamına karşılık gelen ppb (parts per billion) ile gösterilir.

Kimyasal termodinamikte, konsantrasyon molalite cinsinden ifade edilmektedir. Bir mol çözelti, 1000 gr su içerisinde bir mol katı madde içerir. Seyreltik çözeltiler için, yoğunluğun da göz önüne alınması gerekir.

Molalite

$$\frac{mg/lt \cdot 10^{-3}}{\text{iyon formül ağırlığı (gr)}} = \frac{meq/lt \cdot 10^{-3}}{\text{iyon yükü}}$$

$$\frac{mg}{lt} = \frac{10^3 mg}{1 gr} = \frac{1 gr}{cm^3} = \frac{10^3 cm^3}{1 lt} = 1 \text{ ppm (milyonda bir parça)}$$

Örnek: Bir Ca-MgCO₃ katı çözeltisi %5 Mg içermektedir. Bu katı çözelti içindeki MgCO₃'ün mol fraksiyonu nedir?

Mg ve CO₃'ün atom ağırlıkları sırasıyla 24 ve 60'dır. Buradan,

$$\text{MgCO}_3 \text{ ağır.\%} = \frac{5 \times (24 + 60)}{24} = 17.5$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ ağır.\%} = 100 - 17.5 = 82.5$$

$$\text{MgCO}_3 \text{ 'in nispi mol sayısı} = 17.5 / 84 = 0.21$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ 'in nispi mol sayısı} = 82.5 / 100 = 0.825$$

$$\text{MgCO}_3 \text{ 'in mol fraksiyonu} = \frac{\text{mol.MgCO}_3}{\text{mol.MgCO}_3 + \text{mol.CaCO}_3} = 0.21 / 0.21 + 0.825 = 0.20$$